

**ORGANIC LIGHT-EMITTING ELEMENT, NEW AMINE COMPOUND, NEW HETEROCYCLIC COMPOUND AND ORGANIC LIGHT-EMITTING ELEMENT USING THE SAME**

Patent number: JP2001279237  
Publication date: 2001-10-10  
Inventor: TAGUCHI TOSHIKI  
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD  
Classification:  
- international: **C07C211/54; C07F7/10; C09K11/06; H05B33/14; H05B33/22;  
C07C211/00; C07F7/00; C09K11/06; H05B33/14; H05B33/22;  
(IPC1-7): C09K11/06; C07C211/54; C07F7/10; H05B33/14;  
H05B33/22**  
- european:  
Application number: JP20000098913 20000331  
Priority number(s): JP20000098913 20000331

**Report a data error here**

**Abstract of JP2001279237**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an organic light-emitting element having a high luminance and excellent in preservation durability. **SOLUTION:** This organic light-emitting element is obtained by using a compound having  $\geq 2$  asymmetric carbon atoms in one molecule, more preferably having a primary to a tertiary amine parts or a condensed or an uncondensed type aromatic heterocyclic compound in excess of  $\pi$  electrons having the  $\geq 2$  asymmetric carbon atoms in the one molecule and  $\leq 10,000$  and  $\geq 100$  molecular weight.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**Family list**

3 family members for:

**JP2001279237**

Derived from 3 applications.

[Back to JP2001279237](#)

- 1 ORGANIC LIGHT-EMITTING ELEMENT, NEW AMINE COMPOUND, NEW HETEROCYCLIC COMPOUND AND ORGANIC LIGHT-EMITTING ELEMENT USING THE SAME**  
Publication info: JP2001279237 A - 2001-10-10
- 2 MATERIAL FOR ORGANIC LIGHT EMISSION ELEMENT, NEW HETEROCYCLIC COMPOUND AND ORGANIC LIGHT EMISSION ELEMENT BY USING THE SAME**  
Publication info: JP2001288172 A - 2001-10-16
- 3 Organic light emitting device material, amine compound, heterocyclic compound and organic light emitting devices using the same**  
Publication info: US2002037427 A1 - 2002-03-28

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-279237

(P 2 0 0 1 - 2 7 9 2 3 7 A)

(43) 公開日 平成13年10月10日 (2001. 10. 10)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード (参考)	
C09K 11/06	620	C09K 11/06	620	3K007
	635		635	4H006
	645		645	4H049
	650		650	
	655		655	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全18頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-98913 (P 2000-98913)

(22) 出願日 平成12年3月31日 (2000. 3. 31)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 田口 敏樹

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

F タ-ム (参考) 3K007 AB00 AB02 CA01 CA05 CB01

DA00 DB03 EB00 FA01

4H006 AA01 AA03 AB92 BU46 BU48

4H049 VN01 VP01 VQ35 VR24 VU29

(54) 【発明の名称】 有機発光素子材料、新規アミン化合物、新規ヘテロ環化合物、およびそれらを用いた有機発光素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 輝度が高く、保存耐久性に優れた有機発光素子を提供する。

【解決手段】 1つの分子中に不斉炭素原子を2つ以上有し、更に好ましくは1~3級アミン部を有する化合物、または1つの分子中に不斉炭素原子を2つ以上有する、分子量が10000以下100以上である縮合もしくは非縮合型の $\pi$ 電子過剰芳香族ヘテロ環化合物を用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1 つの分子中に不斉炭素原子を 2 つ以上有する有機発光素子材料。

【請求項 2】 1 つの分子中に不斉炭素原子を 2 つ以上有する化合物が、1 ～ 3 級アミン部を含有することを特徴とする、請求項 1 記載の有機発光素子材料。

【請求項 3】 1 つの分子中に不斉炭素原子を 2 つ以上有する化合物が、縮合あるいは非縮合型の  $\pi$  電子過剰芳香族ヘテロ環化合物であることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の有機発光素子材料。

【請求項 4】 分子量が 10000 以下 100 以上であることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の有機発光素子材料。

【請求項 5】 一对の電極間に少なくとも 1 層の正孔輸送層を有する有機発光素子において、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の化合物のうち、少なくとも 1 つを正孔輸送層に含有することを特徴とする有機発光素子。

【請求項 6】 一对の電極間に少なくとも 1 層の正孔注入層を有する有機発光素子において、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の化合物のうち、少なくとも 1 つを正孔注入層に含有することを特徴とする有機発光素子。

【請求項 7】 一对の電極間に少なくとも 1 層の発光層を有する有機発光素子において、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の化合物のうち、少なくとも 1 つを発光層に含有することを特徴とする有機発光素子。

【請求項 8】 1 つの分子中に不斉炭素原子を 2 つ以上有する 1 ～ 3 級アミン化合物。

【請求項 9】 1 つの分子中に不斉炭素原子を 2 つ以上有する、縮合あるいは非縮合型の  $\pi$  電子過剰芳香族ヘテロ環化合物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐久性に優れた有機発光素子を与える有機発光材料、新規アミン化合物、新規ヘテロ環化合物、ならびにそれらを用いた有機発光素子に関する。

## 【0 0 0 2】

【従来の技術】今日、種々の表示素子に関する研究開発が活発であり、中でも、有機電界発光(EL)素子は、低電圧で高輝度の発光を得ることができ、有望な表示素子として注目されている。例えば、有機化合物の蒸着により有機薄膜を形成する EL 素子が知られている (Applied Physics Letters, 51, p. 913～, (1987))。該文献記載の有機電界発光素子は電子輸送材料と正孔輸送材料の積層構造を有し、従来の単層型素子に比べてその発光特性が大幅に向上している。

【0 0 0 3】この積層型素子で用いられている正孔輸送材料としては、TPD (N,N'-ジ-m-トリル-N,N'-ジフェニルベンジジン) に代表されるトリアリールアミン誘導体や、ピロール、カルバゾール、チオフェンといった  $\pi$

電子過剰芳香族化合物が、優れた正孔輸送材料として知られている。しかしながら、これらの化合物は結晶性が高く、正孔輸送材料としてこれらの化合物を用いた有機発光素子は、保存時、特に高温での保存時において、素子性能が大きく劣化しやすいという問題があることがわかってきた。

【0 0 0 4】この問題を解決する手段として、トリアリールアミン誘導体の場合には、縮合多環芳香族基を導入したり、対称性を向上させた化合物群を使用したりする技術が、Appl. Phys. Lett. 56, 799 (1990), Polymer Preprints (ACS) 349 (1997) 等に開示されている。また、カルバゾール誘導体などの含窒素ヘテロ環化合物についても同様の検討や、高分子化する技術が Appl. Phys. Lett. 63, 2627 (1993) 等に開示されている。発明者らも、この正孔輸送材料由来の有機発光素子の保存耐久性を改良する技術について、これまで検討を重ねてきた。

## 【0 0 0 5】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐久性に優れた正孔輸送性化合物を開発し、輝度が高く、素子の保存耐久性に優れた有機発光素子を与えることにある。

## 【0 0 0 6】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記 11 項記載の有機発光素子材料、新規アミン化合物、新規ヘテロ環化合物、および有機発光素子によって達成された。

【0 0 0 7】1) 1 つの分子中に不斉炭素原子を 2 つ以上有する有機発光素子材料。

2) 1 つの分子中に不斉炭素原子を 2 つ以上有する化合物が、1 ～ 3 級アミン部を含有することを特徴とする、第 1 項記載の有機発光素子材料。

3) 1 つの分子中に不斉炭素原子を 2 つ以上有する化合物が、縮合あるいは非縮合型の  $\pi$  電子過剰芳香族ヘテロ環化合物であることを特徴とする、第 1 または 2 項記載の有機発光素子材料。

4) 分子量が 10000 以下 100 以上であることを特徴とする、第 1 ～ 3 項のいずれかに記載の有機発光素子材料。

5) 一对の電極間に少なくとも 1 層の正孔輸送層を有する有機発光素子において、第 1 ～ 4 項のいずれかに記載の化合物のうち、少なくとも 1 つを正孔輸送層に含有することを特徴とする有機発光素子。

6) 一对の電極間に少なくとも 1 層の正孔注入層を有する有機発光素子において、第 1 ～ 4 項のいずれかに記載の化合物のうち、少なくとも 1 つを正孔注入層に含有することを特徴とする有機発光素子。

7) 一对の電極間に少なくとも 1 層の発光層を有する有機発光素子において、第 1 ～ 4 項のいずれかに記載の化合物のうち、少なくとも 1 つを発光層に含有することを特徴とする有機発光素子。

8) 1 つの分子中に不斉炭素原子を 2 つ以上有する 1 ～ 3 級アミン化合物。

9) 1つの分子中に不斉炭素原子を2つ以上有する、縮合あるいは非縮合型の $\pi$ 電子過剰芳香族ヘテロ環化合物。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明で使用する化合物について説明する。本発明で使用する化合物は、電子豊富な正孔輸送性の化合物に対して、不斉炭素を2つ以上有する置換基が結合した構造の化合物である。

【0009】まず、正孔輸送性を有する化合物骨格について説明する。正孔輸送性を有する基としては、当該分野では種々の構造の化合物が公知である。例えば、まず第一に1~3級窒素原子を有する化合物、すなわちアミン誘導体が挙げられる。その中でも、芳香族炭化水素あるいはヘテロ芳香族化合物が置換したアミンが好ましく、特にその中でも、3級アミンであってその置換基のすべてが芳香族炭化水素あるいはヘテロ芳香族化合物である化合物が好ましい。次に挙げることができるのが、 $\pi$ 電子過剰芳香族ヘテロ環化合物である。ここで $\pi$ 電子過剰芳香族ヘテロ環化合物とは、環の構成原子数よりも環中に存在する $\pi$ 電子数が多い化合物を意味し、この例としては、ヘテロ原子が環構造の中に1つ含まれる5員環型のヘテロ芳香族、並びにこれら同士、あるいは芳香族炭化水素と縮合したタイプの化合物を挙げることができる。その一例を列挙すると、例えばピロール、チオフェン、フラン、インドール、カルバゾール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ジベンゾフラン、インドリジンなどを挙げることができる。さらに、窒素原子を有する化合物として、ヒドラゾン化合物、ピラズロン化合物、ヒドロキシルアミン化合物、アルコキシアミン化合物なども正孔輸送性の基として使用可能である。

【0010】次に、不斉炭素原子を有する置換基について説明する。本発明の化合物は不斉炭素原子を有する置換基を含有することが特徴である。不斉炭素原子とは、有機化学の分野では基礎的に知られている概念の1つであり、 $sp^3$ 結合で結合している炭素原子の4つの結合手に、それぞれ互いに異なった基または原子が置換している炭素原子のことを表す。本発明の化合物はこの不斉炭素原子を有する置換基を2つ以上含有する化合物を使用する。この、不斉炭素原子を有する置換基の例としては、例えば、*sec*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、 $\alpha$ -置換ベンジル基、グリシン、アラニン等をはじめとするアミノ酸誘導体や天然物由来の置換基を挙げることができる。これらの中でも本発明では、R、Sの両者が混合したラセミ体の状態での不斉炭素原子を用いることが好ましい。本発明の化合物には、不斉炭素原子を有する置換基の他に、水素原子以外にさまざまな置換基が置換可能である。その例を列挙すると、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、ホルミル基、もしくは置換あるいは無置換のアル

キル基（好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メチル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~15である。例えば、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテン-2-イル基、シクロヘキセン-1-イル基などが挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~15である。例えばエチニル基、1-プロピニル基などが挙げられる。）、アリール基（好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~15である。例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ピフェニル基、ビレニル基などが挙げられる。）、ヘテロ環基（好ましくは5または6員環であり、他の環と縮合しても良い。ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子が挙げられる。好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~15である。例えば、ピリジル基、ピペリジル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、テトラヒドロフリル基、カルバゾリル基、チエニル基などが挙げられる。）、1~3級アミノ基（アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、ビスヘテロ環アミノ基など。好ましくは3級アミノ基であり、炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~16である。例えばジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、フェニルナフチルアミノ基などが挙げられる。）、イミノ基（ $-CR_{11}=NR_{12}$ 、または $-N=CR_{11}, R_{12}$ で表される基。ここで $R_{11} \sim R_{12}$ は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、1~3級アミノ基から選ばれる基である。好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。）、アルコキシ基（好ま

しくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メトキシ基、エトキシ基、シクロヘキシルオキシ基などが挙げられる。）、アリールオキシ基（ヘテロアリールオキシ基も含む。好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~15である。例えば、フェノキシ基、1-ナフトキシ基、4-フェニルフェノキシ基などが挙げられる。）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、シクロヘキシルチオ基などが挙げられる。）、アリールチオ基（ヘテロアリールチオ基も含む。好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~15である。例えば、フェニルチオ基、トリルチオ基などが挙げられる。）、カルボンアミド基（好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、アセトアミド基、ベンゾイルアミド基、*N*-メチルベンゾイルアミド基などが挙げられる。）、スルホンアミド基（好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メ

タンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、p-トルエンスルホンアミド基などが挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、無置換のカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、ジフェニルカルバモイル基、ジオクチルカルバモイル基などが挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、無置換のスルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基、ジフェニルスルファモイル基、ジオクチルスルファモイル基などが挙げられる。)、アルキルカルボニル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチロイル基、ラウロイル基などが挙げられる。)、アリールカルボニル基(ヘテロアリールカルボニル基も含む。好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~15である。例えば、ベンゾイル基、ナフトイル基などが挙げられる。)、アルキルスルホニル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基などが挙げられる。)、アリールスルホニル基(ヘテロアリールスルホニル基も含む。好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~15である。例えば、ベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基、1-ナフタレンスルホニル基などが挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数1~

【0012】30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基などが挙げられる。)、アリールオキシカルボニル基(ヘテロアリールオキシカルボニル基も含む。好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~15である。例えばフェノキシカルボニル基、1-ナフトキシカルボニル基などが挙げられる。)、アルキルカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチロイルオキシ基などが挙げられる。)、アリールカルボニルオキシ基(ヘテロアリールカルボニルオキシ基も含む。好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~15である。

例えばベンゾイルオキシ基、1-ナフトイルオキシ基などが挙げられる。)、ウレタン基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メトキシカルボンアミド基、フェノキシカルボンアミド基、メチルアミノカルボンアミド基などが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メチルアミノカルボンアミド基、ジメチルアミノカルボンアミド基、ジフェニルアミノカルボンアミド基などが挙げられる。)、炭酸エステル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メトキシカルボニルオキシ基、フェノキシカルボニルオキシ基などが挙げられる。))などである。

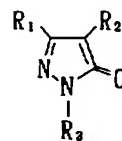
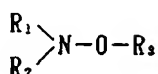
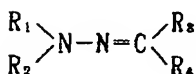
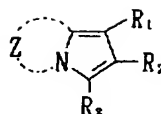
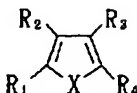
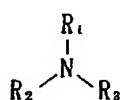
【0013】さらに、本発明の化合物は低分子化合物であってもよいし、残基がポリマー主鎖に接続された高分子量化合物(好ましくは平均分子量(Mw)1000~5000000より好ましくは5000~1000000、さらに好ましくは1000~1000000)もしくは本発明の化合物を主鎖にもつ高分子量化合物(好ましくは平均分子量(Mw)1000~5000000より好ましくは5000~1000000、さらに好ましくは1000~1000000)であってもよい。高分子量化合物の場合はホモポリマーであってもよいし、他のポリマーとの共重合体であってもよく、共重合体の場合はランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であってもよい。しかしながら、本発明の化合物としては分子量10000以下の低分子化合物であることが好ましく、さらに好ましくは分子量2000以下である。分子量の下限としては100以上が好ましく、300以上がより好ましい。

【0014】本発明の化合物は、低分子・高分子いずれの場合であっても、最終的に機能を発現する構造となる化合物をそのまま使用することも可能であるし、その前駆体を有機電界発光素子に使用し、素子を構成した後、あるいはその途中で、物理的あるいは化学的な後処理によって最終的な構造に誘導してもよい。本発明の化合物は、公知の方法で合成可能である。以下に一般的な化合物例を基本骨格の一般例から具体的な化合物例まで列挙し、その後に代表的な化合物の合成スキームを開示する。この具体例によって、本発明はもちろん限定されるものではない。

【0015】

【化1】

## 本発明の化合物の基本骨格



【0016】式中、Xは-O-、-S-、もしくは-N(R<sub>5</sub>)-を表す。Zはヘテロ環も含めた環を形成可能な原子群を表す。ここで、Zにより形成される環のうち好ましくは、5または6員のヘテロ芳香族環、あるいは縮合環全体でpseudo-aromaticityを発現可能なヘテロ環である。R<sub>1</sub>、～R<sub>3</sub>は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基（ヘテロアリールオキシ基も含む）、アルキルチオ基、アリールチオ基（ヘテロアリールチオ基も含む）、1～3級アミノ基、カルバモイル基、スルファモイル

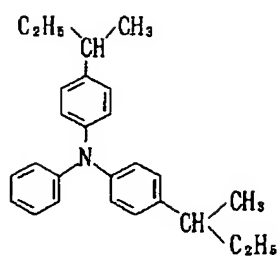
基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、アシル基、アルコシカルボニル基、アリールオシカルボニル基（ヘテロアリールオシカルボニル基も含む）、アシルオキシ基、ウレタン基、ウレイド基、または炭酸エステル基を表す。構造式中R<sub>1</sub>、～R<sub>3</sub>の中で隣接する基は互いに結合して環を形成可能である。本発明の化合物とは、このR<sub>1</sub>、～R<sub>3</sub>、もしくはZで形成される環に不斉炭素原子が合計で2つ以上含まれる化合物である。

【0017】

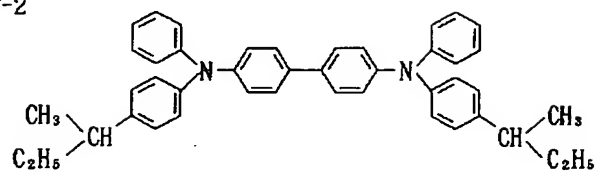
【化2】

9

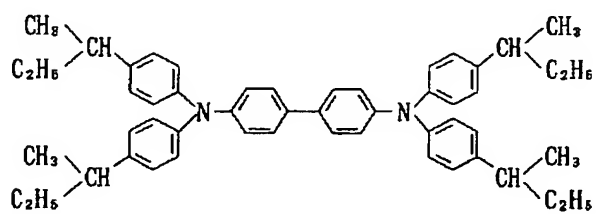
HT-1



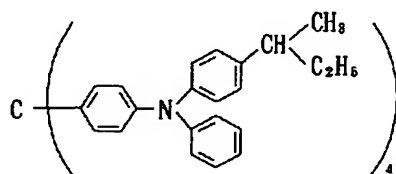
HT-2



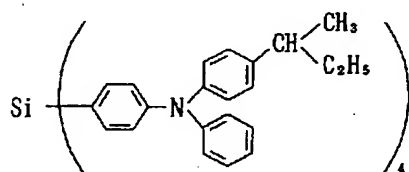
HT-3



HT-4



HT-5

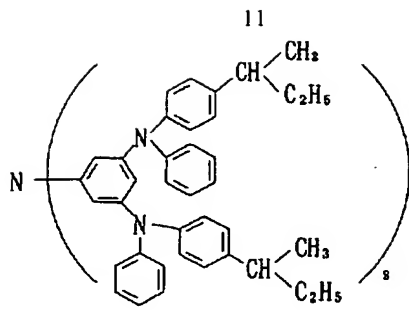


【 0 0 1 8 】

【 化 3 】

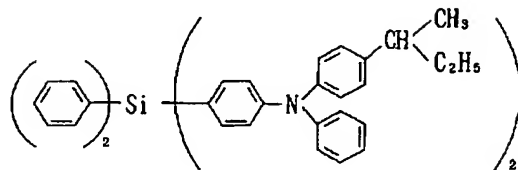


HT-6

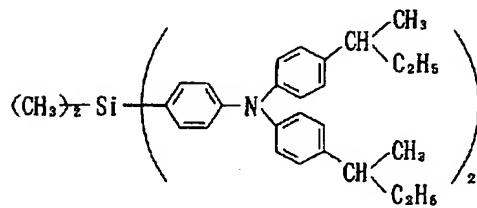


[ 0 0 1 9 ]  
[ 化 4 ]

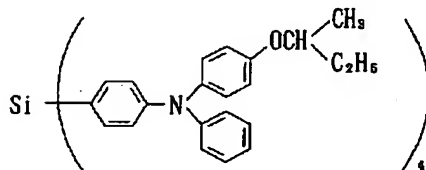
HT-7



HT-8



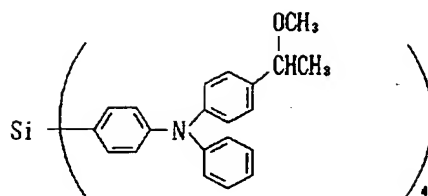
HT-9



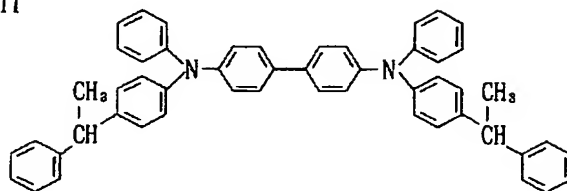
13

14

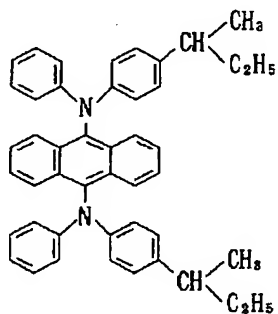
HT-10



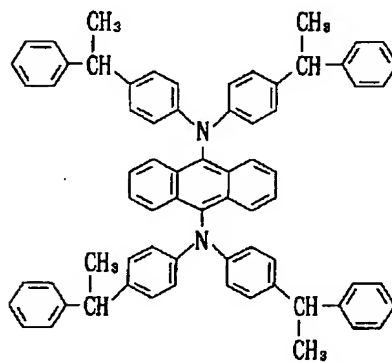
HT-11



HT-12



HT-13

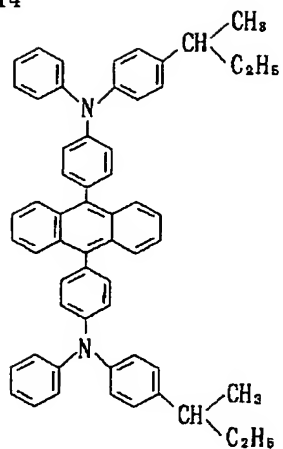


【 0 0 2 0 】

【 化 5 】

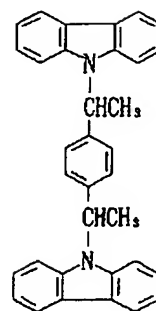
15

HT-14

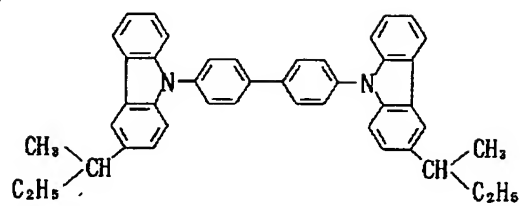


16

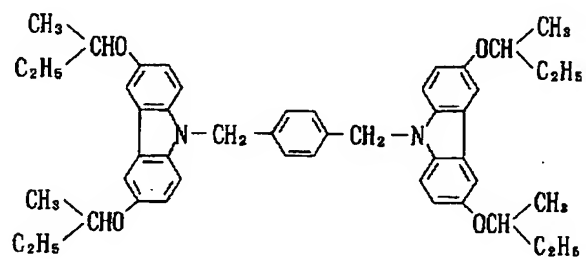
HT-15



HT-16



HT-17

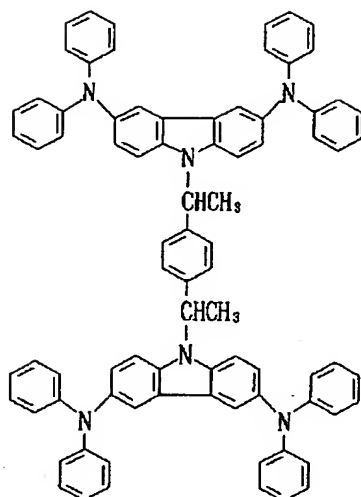


【 0 0 2 1 】

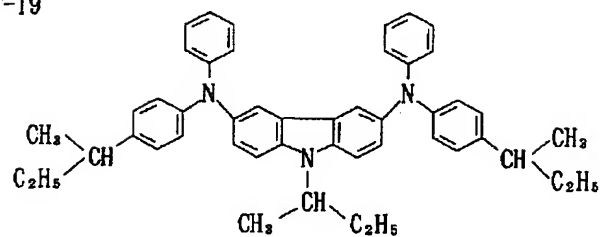
【 化 6 】

17

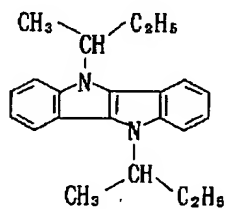
HT-18



HT-19



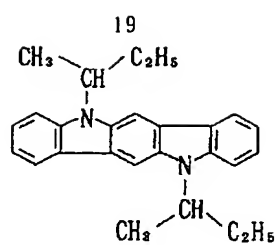
HT-20



【 0 0 2 2 】

【 化 7 】

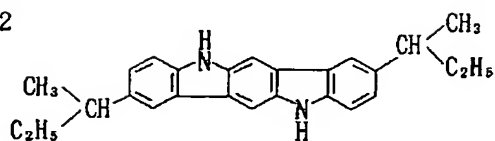
HT-21



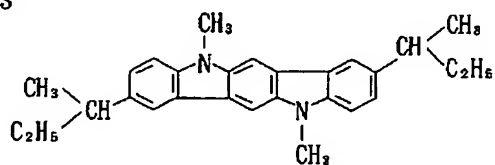
[ 0 0 2 3 ]

[ 化 8 ]

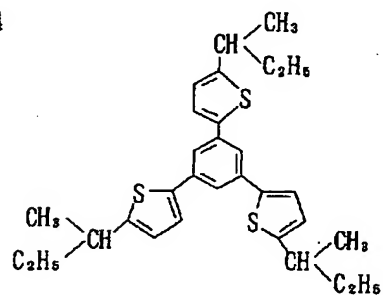
HT-22



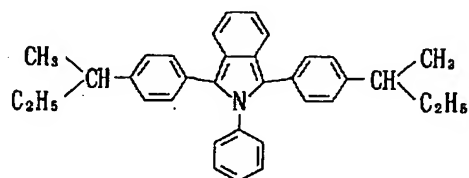
HT-23



HT-24

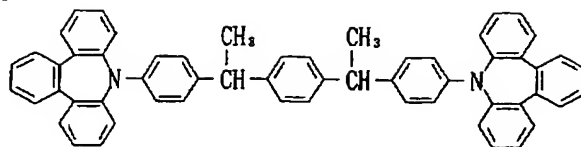


HT-25

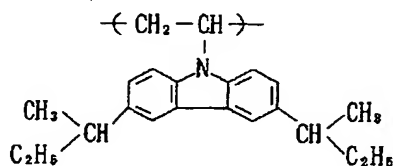


21

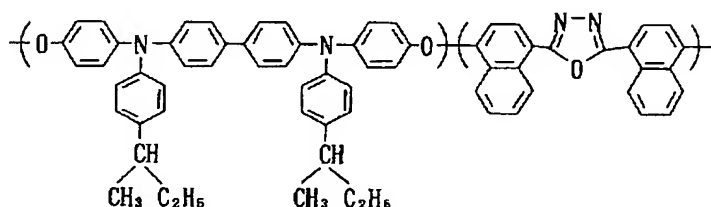
HT-26



HT-27



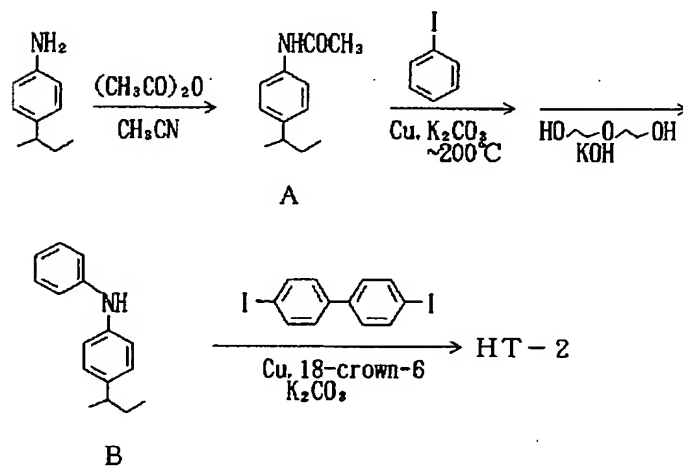
HT-28



【 0 0 2 4 】

【 化 9 】

HT-2の合成スキーム



【 0 0 2 5 】 【 化合物HT-2の合成 】

(化合物Aの合成) p-sec-ブチルアニリン 149.2g(1.0 モル) をアセトニトリル600ml に攪拌しながら加え、均一溶液とした。常温で攪拌しながら、ここに無水酢酸10 4g(1.02 モル) を30分かけて滴下すると、内温が徐々に上昇して50℃まで達した。そのまま攪拌を続けると、内温が35℃程度まで低下したときに結晶が析出した。室温まで冷却後、内容物を冷水5000ml に注ぐと結晶が析出した。この結晶を濾別し、アセトニトリル- 水の混合溶媒から再結晶して、化合物Aの結晶183gを得た。

(化合物Bの合成) 化合物A 115g(0.6 モル) 、ヨードベンゼン183.6g(0.9モル) 、無水炭酸カリウム166g(1.2 モル) 、銅粉3gを1000mlの3口フラスコに仕込み、攪拌しながら外温を200 ℃まで上昇させた。このまま24時間

攪拌を続け、その後、内温を70℃まで低下させ、ここに酢酸エチル400ml を加えた。攪拌しながら酢酸エチルを1時間還流させた。この内容物を、熱時ヌッチェを用いて減圧濾過し、濾液をロータリーエバポレーターにより濃縮した。この残渣にジエチレングリコール500ml と水酸化カリウム105g(1.8モル) を加え、窒素気流下外温20 0 ℃で1時間反応させた。この溶液を冷塩酸水に注ぐとオイルが分離した。このオイルを集め、乾燥後シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、化合物B 1 06g を得た。

(化合物HT-2の合成) 化合物B 113g(0.5 モル) を4,4'-ジヨードビフェニル81.2g(0.2 モル) 、無水炭酸カリウム138g(1.0モル) 、銅粉5g、18- クラウン-6- エーテル10g を1000mlの3口フラスコに仕込み、攪拌しながら

外温を200℃まで上昇させた。このまま24時間攪拌を続け、その後、内温を70℃まで低下させ、ここに酢酸エチル400mlを加えた。攪拌しながら酢酸エチルを1時間還流させた。この内容物を、熱時ヌッチェを用いて減圧濾過し、濾液をロータリーエバポレーターにより濃縮した。このようにして得られたオイル状化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて精製し、化合物HT-2の結晶96gを得た。

【0026】次に、本発明の化合物を含有する発光素子に関して説明する。本発明の化合物を含有する発光素子の有機層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法、印刷法、インクジェット法などの方法が用いられ、特性面、製造面で抵抗加熱蒸着、コーティング法が好ましい。

【0027】本発明の発光素子は陽極、陰極の一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄膜を形成した素子であり、発光層のほか正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、保護層などを有してもよく、またこれらの各層はそれぞれ他の機能を備えたものであってもよい。各層の形成にはそれぞれ種々の材料を用いることができる。

【0028】陽極は正孔注入層、正孔輸送層、発光層などに正孔を供給するものであり、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物などを用いることができ、好ましくは仕事関数が4 eV以上の材料である。具体例としては酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ（ITO）等の導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、およびこれらとITOとの積層物などが挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性等の点からITOが好ましい。陽極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50 nm～1 μmであり、更に好ましくは100 nm～500 nmである。

【0029】陽極は通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂基板などの上に層形成したものが用いられる。ガラスを用いる場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合、シリカなどのバリアコートを施したものを使用することが好ましい。基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分であれば特に制限はないが、ガラスを用いる場合には、通常0.2 mm以上、好ましくは0.7 mm以上のものを用いる。陽極の作製には材料によって種々の方法が用いられるが、例えばITOの場

合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾルゲル法など）、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの方法で膜形成される。陽極は洗浄その他の処理により、素子の駆動電圧を下げたり、発光効率を高めることも可能である。例えばITOの場合、UV-オゾン処理、プラズマ処理などが効果的である。陰極は電子注入層、電子輸送層、発光層などに電子を供給するものであり、電子注入層、電子輸送層、発光層などの負極と隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選ばれる。陰極の材料としては金属、合金、金属ハロゲン化合物、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物を用いることができ、具体例としてはアルカリ金属（例えばLi、Na、K、Cs等）及びそのフッ化物、酸化物、アルカリ土類金属（例えばMg、Ca等）及びそのフッ化物、酸化物、金、銀、鉛、アルニウム、ナトリウム-カリウム合金またはそれらの混合金属、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属、インジウム、イットリビウム等の希土類金属等が挙げられ、好ましくは仕事関数が4 eV以下の材料であり、より好ましくはアルミニウム、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属等である。陰極は、上記化合物及び混合物の単層構造だけでなく、上記化合物及び混合物を含む積層構造を取ることもできる。陰極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50 nm～1 μmであり、更に好ましくは100 nm～1 μmである。陰極の作製には電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法などの方法が用いられ、金属を単体で蒸着することも、二成分以上を同時に蒸着することもできる。さらに、複数の金属を同時に蒸着して合金電極を形成することも可能であり、またあらかじめ調整した合金を蒸着させてもよい。陽極及び陰極のシート抵抗は低い方が好ましく、数百Ω/□以下が好ましい。

【0030】発光層の材料は、電界印加時に陽極または正孔注入層、正孔輸送層から正孔を注入することができると共に陰極または電子注入層、電子輸送層から電子を注入することができる機能や、注入された電荷を移動させる機能、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層を形成することができるものであれば何でもよい。例えばベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン

誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、スチリルアミン誘導体、芳香族ジメチリデン化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体、オルトメタル化錯体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物等が挙げられる。発光層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm~5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm~1 μmであり、更に好ましくは10 nm~500 nmである。発光層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）、LB法、印刷法、インクジェット法などの方法が用いられ、好ましくは抵抗加熱蒸着、コーティング法である。

【0031】正孔注入層、正孔輸送層の材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれかを有しているものであればよい。その具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー等が挙げられる。正孔注入層、正孔輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm~5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm~1 μmであり、更に好ましくは10 nm~500 nmである。正孔注入層、正孔輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。正孔注入層、正孔輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法やインクジェット法、前記正孔注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）、印刷法が用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン

樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

【0032】電子注入層、電子輸送層の材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれかを有しているものであればよい。電子注入層、電子輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm~5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm~1 μmであり、更に好ましくは10 nm~500 nmである。電子注入層、電子輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。電子注入層、電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法やインクジェット法、前記電子注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）、印刷法などが用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、正孔注入輸送層の場合に例示したものが適用できる。

【0033】保護層の材料としては水分や酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能を有しているものであればよい。その具体例としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等の金属、MgO、SiO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>等の金属酸化物、MgF<sub>2</sub>、LiF、AlF<sub>3</sub>、CaF<sub>2</sub>等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のモノマーを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質等が挙げられる。保護層の形成方法についても特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（分子線エピタキシー）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合（高周波励起イオンプレーティング法）、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、コーティング法、インクジェット法、印刷法を適用できる。

【0034】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

（実施例1）25mm×25mm×0.7mmのガラス基板上にITOを150nmの厚さで製膜したもの（東京三容真空（株）



製)を透明支持基板とした。この透明支持基板をエッチング、洗浄後、銅フタロシアニンを約10nm蒸着した。次にTPD (N,N'-ビス (3-メチルフェニル) -N,N'-ジフェニルベンジジン) 約40nm、および第3層としてAlq (トリス (8-ヒドロキシキノリナト) アルミニウム) 約60nmを順に $10^{-3} \sim 10^{-4}$  Paの真空中で、基板温度室温の条件下蒸着した。有機薄膜上にパターンニングしたマスク (発光面積が5mm × 5mm となるマスク) を設置し、蒸着装置内でマグネシウム: 銀=10:1を250nm 共蒸着した後、銀300nmを蒸着し、素子101 を作製した。素子101 に対して、 10

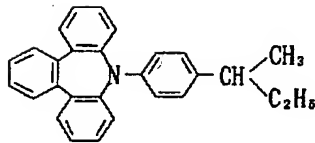
表 1

素子 No.	正孔輸送材料	発光 $\lambda_{\max}$ (nm)	印可電圧10V での輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
101(比較例)	TPD	525	5600
102(比較例)	A	522	5300
103(比較例)	B	526	5450
104(比較例)	C	526	5550
105(本発明)	HT- 2	525	5650
106(本発明)	HT- 4	524	5700
107(本発明)	HT- 5	525	5550
108(本発明)	HT- 7	524	5550
109(本発明)	HT-11	524	5650
110(本発明)	HT-19	525	5700

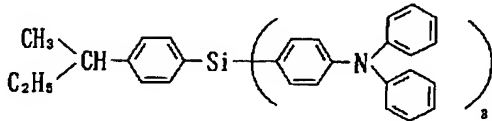
【0036】

【化10】

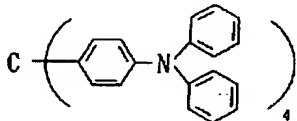
比較化合物A



比較化合物B



比較化合物C



TPD の代わりに比較化合物3種と本発明の化合物6種を用いた以外は、101 と全く同じ組成のEL素子102 ~110 を作製した。東陽テクニカ製ソースメジャーユニット2400型を用いて、直流定電圧をEL素子に印加し発光させ、その輝度をトプコン社の輝度計BM-8、また発光波長については浜松ホトニクス社製スペクトルアナライザーPMA-11を用いて測定した。その結果を表1に示す。

【0035】

【表1】

【0037】また、これらの素子をアルゴンガスで置換したオートクレーブ中に封入し、85℃の加熱条件下、10 0日間保存した後に、同様の輝度測定・および発光面状観察を行った結果を表2に示す。さらに、これらの素子を窒素ガスで置換したグローブボックス中で、電圧を10 V とした定電圧駆動を100時間行った際の輝度の維持率 (初期値に対する百分率) を表3に示す。

【0038】

【表2】

表 2

素子 No.	発光 $\lambda_{\max}$ (nm)	印可電圧10V で の輝度 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )	発光面状 (目視評価)
101(比較例)	523	1200	×
102(比較例)	524	3500	△
103(比較例)	523	3800	△
104(比較例)	524	3850	△
105(本発明)	524	5600	○
106(本発明)	525	5650	○
107(本発明)	524	5500	○
108(本発明)	524	5450	○
109(本発明)	526	5550	○
110(本発明)	525	5600	○

【0039】

【表3】

表 3

素子 No.	連続駆動後の輝度維持率 (対初期値%)
101(比較例)	37
102(比較例)	72
103(比較例)	69
104(比較例)	55
105(本発明)	92
106(本発明)	95
107(本発明)	93
108(本発明)	94
109(本発明)	95
110(本発明)	94

【0040】表1の結果ではどの素子も素子101と同等の輝度が得られている。しかしながら、表2、3の結果を見ると、本発明の化合物を用いた素子105～110は、比較素子101～104に比べて、高温条件下の保存における耐久性の面においても、連続駆動試験における、駆動耐久性の面においてもタイプを越える性能が得られていることがわかる。この結果は比較化合物に比べ、不斉炭素数が多い化合物が有効であるという本発明の効果を現している。(実施例2)実施例1と同様にエッチング、洗淨したITOガラス基板上に、ポリカーボネート30mg、TPD 30mgを1,2-ジクロロエタン3mlに溶解した溶液をスピンコートした。このときの有機層の膜厚は約60nmであ

った。次いで実施例1と同様にAlqおよび陰極を蒸着し、EL素子201を作製した。素子201に対して、TPDの代わりに比較化合物2種と本発明の化合物2種を用いた以外は、201と全く同じ組成のEL素子202～205を作製した。東陽テクニカ製ソースメジャーユニット2400型を用いて、直流定電圧をEL素子に印加し発光させ、その輝度をトプコン社の輝度計BM-8、また発光波長については浜松ホトニクス社製スペクトルアナライザーPMA-11を用いて測定した。その結果を表4に示す。

【0041】

【表4】

表 4

素子 No.	正孔輸送材料	発光 $\lambda_{\max}$ (nm)	印可電圧18V での輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
201(比較例)	TPD	521	2500
202(比較例)	A	520	2450
203(比較例)	B	522	2550
204(本発明)	HT-2	521	2600
205(本発明)	HT-5	522	2600

【0042】また、これらの素子をアルゴンガスで置換したオートクレーブ中に封入し、85℃の加熱条件下、10日間保存した後に、同様の輝度測定・および発光面状観察を行った結果を表5に示す。さらに、これらの素子を窒素ガスで置換したグローブボックス中で、電圧を10

V とした定電圧駆動を100 時間行った際の輝度の維持率（初期値に対する百分率）を表6に示す。

【0043】

【表5】

表 5

素子 No.	発光 $\lambda_{\max}$ (nm)	印可電圧18V での輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	発光面状 (目視評価)
201(比較例)	521	220	×
202(比較例)	521	180	×
203(比較例)	522	190	×
204(本発明)	522	2000	○
205(本発明)	521	2200	○

【0044】

【表6】

表 6

素子 No.	連続駆動後の輝度維持率 (対初期値%)
201(比較例)	11
202(比較例)	18
203(比較例)	19
204(本発明)	85
205(本発明)	88

【0045】表4の結果ではどの素子も素子201 と同等の輝度が得られている。しかしながら、表5、6の結果を見ると、本発明の化合物を用いた素子204～205は、比較素子201～203に比べて、高温条件下の保存における、耐久性の面においても、連続駆動試験における、駆動耐久性の面においても比較例を越える性能が得られていることがわかる。この結果は比較化合物に比べ、不斉

炭素数が多い化合物が有効であるという本発明の効果を現している。

【0046】

【発明の効果】本発明の化合物を用いることによって高輝度が得られるとともに、高温条件下の保存における耐久性の面においても、また連続駆動試験における駆動耐久性においても顕著に改良された発光素子が得られる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C09K 11/06

C07C 211/54

C07F 7/10

識別記号

660

F I

C09K 11/06

C07C 211/54

C07F 7/10

テマコード (参考)

660

C

( 18 )

特開 2 0 0 1 - 2 7 9 2 3 7

H 0 5 B 33/14  
33/22

H 0 5 B 33/14  
33/22

B  
D